

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 701 267

(21) N° d'enregistrement national :

93 01554

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 09 C 1/48, C 01 B 31/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 05.02.93.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 12.08.94 Bulletin 94/32.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : SCHWOB Yvan Alfred — FR.

(72) Inventeur(s) : Fulcheri Laurent et Willemez Pierre.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Schwob Yvan.

(54) Procédé pour la fabrication de suies carbonées à microstructures définies.

(57) Procédé pour la fabrication de suies carbonées à microstructures définies utilisant l'assistance électrique par plasma d'arc pour réaliser la décomposition d'un hydrocarbure ou d'un carbone dans une zone réactionnelle à caractéristiques homogènes.

Produits nouveaux ainsi obtenus allant des noirs de carbones aux fullerènes.

FR 2 701 267 - A1



## PROCEDE POUR LA FABRICATION DE SUIES CARBONEES

### A MICROSTRUCTURES DEFINIES

Le présent mémoire décrit un procédé permettant d'obtenir des suies carbonées à microstructures bien définies, consistant essentiellement à décomposer un hydrocarbure à l'aide d'un plasma d'arc de manière à réaliser une zone réactionnelle à une température haute et uniforme, suivie d'une zone de trempe à température plus basse et de dispositifs de séparation traditionnels.

Il est connu de fabriquer des noirs de carbone par combustion incomplète d'hydrocarbures de toutes natures. A l'exception du noir d'acétylène, issu d'une décomposition adiabatique d'acétylène en l'absence d'air, tous ces noirs sont issus d'une flamme réductrice hétérogène et comportent de ce fait des caractéristiques physico-chimiques hétérogènes. Il est en effet techniquement impossible d'obtenir dans une telle flamme une zone réactionnelle homogène et les suies qui en résultent possèdent des caractéristiques micro-structurales très dispersées. L'homme de l'art a pris pour habitude de caractériser ce type de produit par deux classes de propriétés : celles dues à ce qu'il est convenu d'appeler leurs structures primaires ou micro-structures et celles dues à leurs structures plus grossières, appelées aussi, structures secondaires.

Il est aujourd'hui admis que les micro-structures des carbones obtenus conditionnent leurs propriétés essentielles. Aussi s'est-on attaché à les définir le mieux possible. Parmi les diverses classes de suies carbonées connues, on a été amené ainsi à définir leur degré d'organisation. Celle-ci a longtemps été considérée comme d'essence uniquement graphitique, les cristallites élémentaires de noirs étant alors caractérisées par la dimension, le nombre et l'écartement des plans graphitiques observés.

Récemment, on a découvert dans les suies carbonées des microparticules non graphitiques bien que parfaitement organisées : les fullerènes dont le carbone 60 représente le spécimen le plus connu.

Le demandeur s'est attaché à déterminer les conditions optima de formation de ces diverses suies carbonées et en a déduit une méthode préparative permettant d'obtenir, à volonté, des produits aux microstructures peu dispersées allant des noirs peu organisés aux fullerènes parfaitement structurés. Le demandeur a en effet trouvé que les conditions thermiques de la décomposition d'un hydrocarbure doivent se rapprocher d'une réaction adiabatique, à l'image de celle obtenue dans le cas du noir d'acétylène, seul exemple de suie à caractéristiques peu dispersées. Pour ce faire, il a conçu un procédé consistant essentiellement en une assistance électrique par voie d'un plasma d'arc pour compenser ou surcompenser le déficit enthalpique de la réaction de décomposition d'un hydrocarbure à une température imposée.

Le demandeur a trouvé qu'une température uniforme de formation des carbones, suivie d'une trempe à plus basse température constituait la condition essentielle pour connaître, à l'avance, les propriétés microstructurales des carbones obtenus. L'assistance par plasma dans une telle opération lui a paru être une technique possible pour réaliser une zone réactionnelle suffisamment bien définie.

Nous décrivons maintenant un mode de réalisation selon l'invention schématisé par la figure 1. Un réacteur cylindrique R est surmonté d'un dispositif porte électrode E, E', E'' schématisant un ensemble triphasé relié à un générateur délivrant du courant alternatif sous une tension comprise entre 50 et 200 volts.

Les électrodes peuvent être mises en contact pour l'amorçage de l'arc, puis écartées comme indiqué grâce à un mouvement coordonné simulé par des flèches. Les électrodes sont constituées de carbone ou de graphite et leur écartement respectif est rendu automatique grâce à un dispositif d'asservissement assurant la stabilité des arcs. Le gaz plasmagène peut être introduit au niveau des électrodes par tous moyens connus de l'homme de l'art. Le produit carbogène HC est lui, introduit de manière à contraindre son passage à travers la zone de plasma P indiquée en grisé sur la figure. Ainsi, dans cette zone, s'établit un laboratoire de traitement à haute température, celle-ci étant mesurable ou calculable a priori.

Dans cette zone, l'hydrocarbure est décomposé en carbone et hydrogène et se présente sous la forme d'un aérosol. Ce dernier est ensuite soumis à un refroidissement à la fois sous l'effet d'un recyclage d'hydrogène froid F et d'un échangeur T constitué d'une double enveloppe à fluide réfrigérant.

L'installation selon le procédé est complétée par des éléments de séparation S de nature conventionnelle. Ceux-ci permettent de recueillir les suies carbonées C et de dégager l'hydrogène résiduel H dont une partie est recyclable et refroidi dans un élément F par tous moyens connus.

L'hydrocarbure carbogène peut être très varié, allant des alcanes aux aromatiques, la seule condition à respecter étant une définition précise de son enthalpie de formation. Avantagusement, on utilisera un hydrocarbure pur ou constant tel que le gaz naturel ou l'éthylène par exemple. Il est en effet primordial de pouvoir calculer a priori, avec une grande certitude, l'enthalpie globale réalisée dans la zone P, compte-tenu des chaleurs de formation, de décomposition et celles introduites par l'effet plasma. On peut aussi utiliser pour tout ou partie une matière première carbonée sans hydrogène.

Le gaz plasmagène est de préférence constitué d'hydrogène provenant du recyclage des gaz de queue. Ceci permet de maintenir à ces gaz leur pureté pour une valorisation éventuelle. Il est cependant possible d'utiliser à ce fait, tous gaz plasmagènes classiques. La circulation des gaz, elle, est réalisée par tous moyens connus.

Avant de décrire les exemples d'application de la technique revendiquée, nous développons l'analyse que nous avons été amenée à faire des caractéristiques essentielles de ce type de produits carbonés. La figure 2 représente l'allure des courbes de répartition des espaces interplanaires pour trois classes de carbones. L'abscisse porte l'écartement en picomètres des plans graphitiques observés, l'ordonnée le nombre de cristallites dénombrés dans une particule. Dans une telle représentation on distingue bien trois classes de produits : les produits G correspondent à des graphites parfaitement structurés. Leur température de formation est supérieure à 3 000°C et souvent voisine de 3 500°C. Les produits A comportent des plans graphitiques dont l'allure les rapproche du noir d'acétylène. On estime leur degré d'organisation à plus de 95 % et leur température de formation comprise entre 2000 et 3000°C. Les produits ayant l'allure de la courbe C recouvrent l'essentiel des noirs de carbone produits jusqu'ici par combustion incomplète d'un hydrocarbure à des températures comprises entre 1200° et 1600°C.

Tous ces produits sont d'essence graphitique et l'on admet que leur formation résulte d'une polymérisation thermique plane de produit aromatiques péricondensés.

Par opposition, les fullerènes sont manifestement des produits de condensation carbonée non plans. Le demandeur a trouvé que leur formation intervenait de manière fugace entre 1700° et 2000°C et de préférence aux alentours de 1800°C sous forme de vapeurs moléculaires.

Ainsi les fullerènes se présentent-ils comme des composés polyaromatiques participant comme leurs homologues plans à la genèse des édifices carbonés plus ou moins organisés. Pour maintenir cette classe de produits en l'état à température ambiante, il convient donc de franchir rapidement leur domaine d'instabilité thermique par une trempe aussi énergique que possible.

La technique développée par le demandeur permet de dominer les deux phases dans la fabrication de ces produits, à savoir une température de formation bien contrôlée suivie d'une zone de trempe maîtrisée.

Les exemples suivants illustrent la technique selon l'invention dans ses divers domaines d'application.

### Exemple 1

On utilise un appareillage conforme à la figure 1 susceptible de délivrer 50 Kw utiles au niveau de la zone P. L'hydrocarbure est du méthane introduit à un débit de 37,2 Nm<sup>3</sup>/h. Le gaz plasmagène est de l'hydrogène. La température obtenue dans la zone réactionnelle P est de 2500°C. Le recyclage d'hydrogène est de 30 Nm<sup>3</sup>/h dans la zone T. On recueille 4,5 kg de suie carbonée dont les caractéristiques interplanaires correspondent à la distribution A' de la figure 3.

### Exemple 2

On opère comme dans l'exemple 1, mais le débit de méthane est fixé à 52 Nm<sup>3</sup>/h. La température de la zone T s'établit à 1500°C et l'on recueille 7,2 kg d'une suie carbonée correspondant à la distribution interplanaire C' de la figure 3.

### Exemple 3

On opère comme dans l'exemple 2, mais le débit du méthane est fixé à 61 Nm<sup>3</sup>/h. Le produit recueilli représente 8,1 kg d'une suie dont la distribution interplanaire correspond à la courbe C'' de la figure 3.

#### Exemple 4

On utilise l'appareillage de la figure 1 mais on introduit 46 Nm<sup>3</sup>/h de méthane. La zone P atteint une température de 1800°C favorable à la formation des fullerènes. On introduit, par recyclage, 500 Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène froid au niveau supérieur de la zone T de manière à abaisser brutalement la température du mélange dans cette zone à moins de 200°C ce qui a pour effet de condenser et de stabiliser les fullerènes formés. On recueille ainsi dans le séparateur 6,1 kg d'une suie carbonée contenant 28 % de fullerènes.

Cette suie est propice à une extraction par solvant et permet, après fractionnement par tous moyens connus d'obtenir 1,45 kg de carbone 60.

#### Exemple 5

On opère comme dans les exemples précédents, mais on remplace le méthane par un hydrocarbure quelconque ou un mélange d'hydrocarbures, le calcul de l'enthalpie réactionnelle dans la zone de formation des suies carbonée s'effectuant par comparaison au méthane pur en tenant compte des enthalpies de formation connue et/ou calculables à la température réactionnelle souhaitée.

#### Exemple 6

On opère comme dans l'exemple 5 mais on utilise comme matière carbogène un produit carboné dépourvu d'hydrogène, ledit produit étant employé pur ou en mélange avec un hydrocarbure.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication de suies carbonées à micro-structures définies caractérisé en ce que l'on soumet à la décomposition thermique un hydrocarbure sous l'effet d'un plasma d'arc réalisant une zone réactionnelle homogène dans une enceinte chaude, que l'on refroidit l'aérosol ainsi produit grâce à une addition d'hydrogène froid et/ou un échangeur conventionnel et que l'on sépare les dites suies carbonées de l'hydrogène réactionnel.
2. Procédé selon 1 mais dans lequel l'hydrocarbure est du méthane et la température réactionnelle comprise entre 2000°C et 3000°C et de préférence vers 2500°C, la suie obtenue ayant des caractéristiques microstructurales proches de celles du noir d'acétylène.
3. Procédé selon 1, mais dans lequel la température réactionnelle de décomposition du méthane est fixée entre 1200° et 1600°C, les suies ainsi obtenues appartenant dans leurs propriétés microstructurales à la classe de celles des noirs de carbone, mais présentant des propriétés peu dispersées.
4. Procédé selon 1, mais l'hydrocarbure est du méthane, la température comprise entre 1700°C et 1900°C et la zone de refroidissement amenée à moins de 200°C grâce à un recyclage adéquat d'hydrogène froid. Le produit obtenu est une suie carbonée contenant des fullerènes et peut servir de matière première pour l'obtention de produits purs tel que le carbone 60 par exemple.

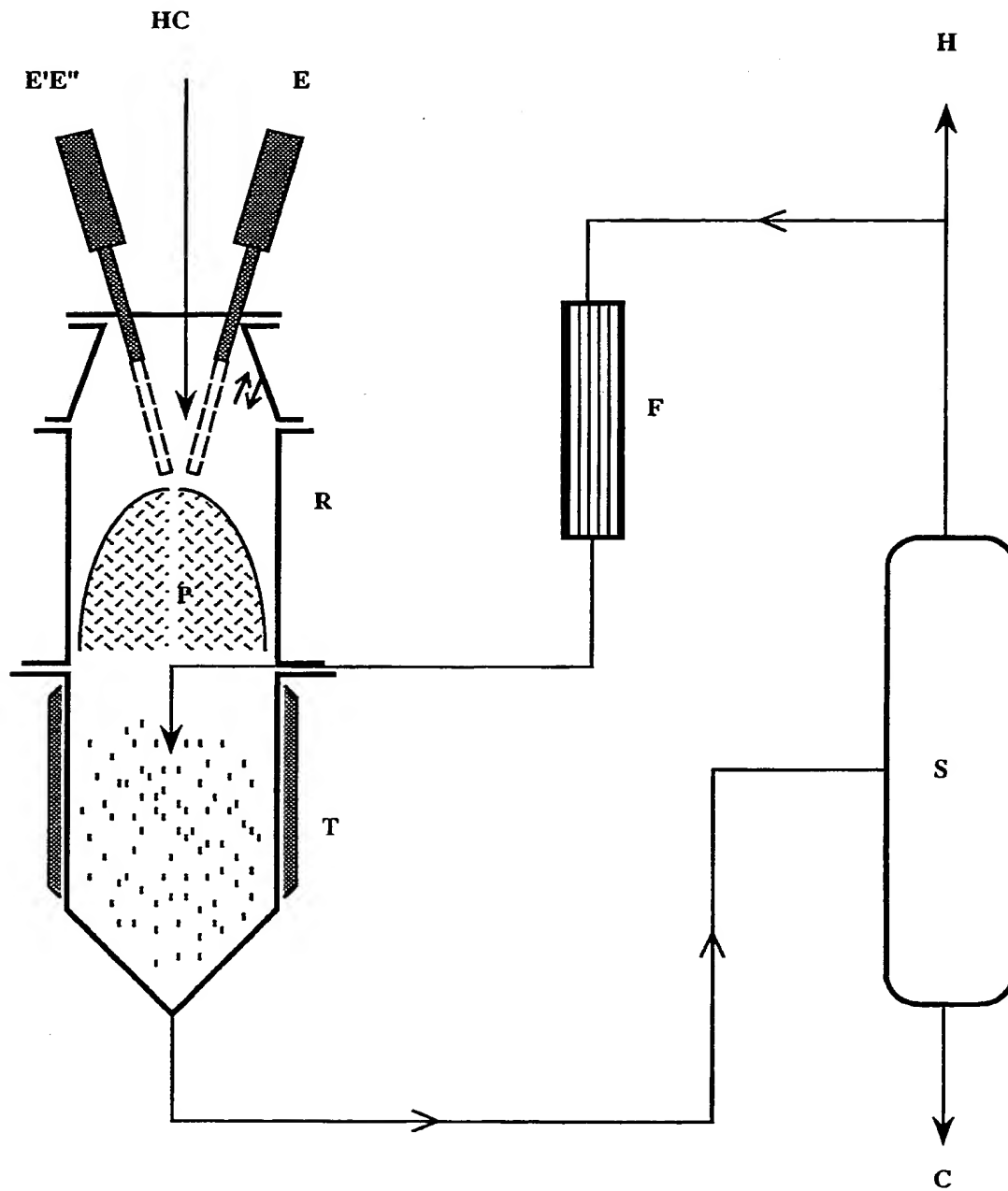


Figure 1



## PL 2/II

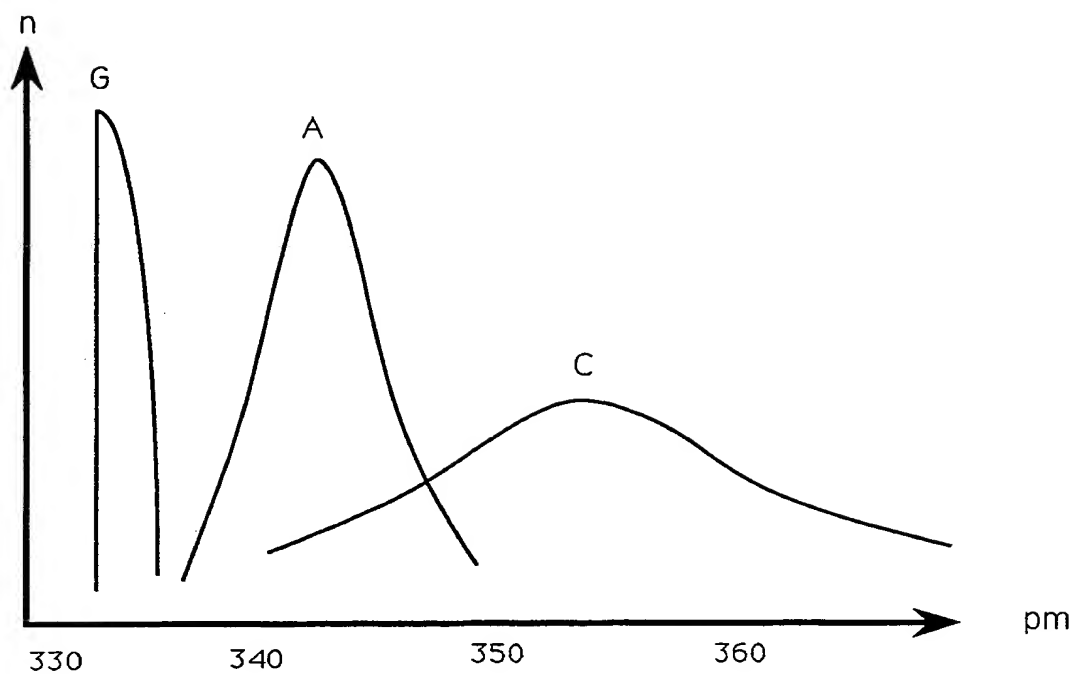


Figure 2

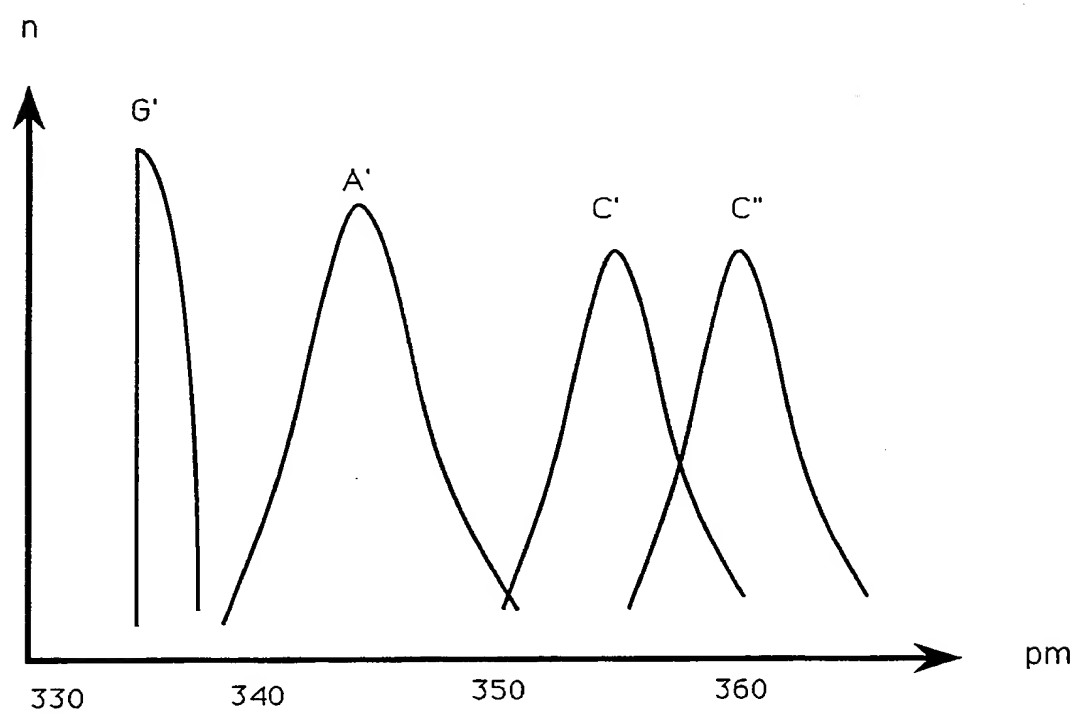


Figure 3

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherchePRELIMINAIRE  
FA 485054  
FR 9301554

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DD-A-292 920 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14 Août 1991 * revendications 1,3-5 *	1
X	DD-A-276 098 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14 Février 1990 * page 2, dernier alinéa - page 3, ligne 1 *	1,2,4
X	DATABASE WPI Week 937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-055086 & JP-A-5 004 810 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB.) 14 Janvier 1993	1
A	* abrégé *	4
X	DD-A-211 457 (ADW DER DDR) 11 Juillet 1984 * revendications 1,3,4; figure 1 *	1
X	FR-A-2 562 902 (ELECTRICITE DE FRANCE) * revendications 1-3 *	1-3
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C09C C01B

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 Novembre 1993		VAN BELLINGEN, I

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)